



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020084825 A
(43)Date of publication of application: 11.11.2002

(21)Application number:	1020020024310	(71)Applicant:	OMG AG & CO. KG
(22)Date of filing:	03.05.2002	(72)Inventor:	BIBERBACH PETER
(30)Priority:	05.05.2001 EP 2001 01110891		RUTH KARSTEN
			STARZ KARL ANTON
(51)Int. Cl.	B01J 23/46		
	B01J 23/56		
	B01J 37/08		
	B01J 37/02		

(54) PRECIOUS METAL-CONTAINING CATALYST AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a precious metal-containing supported catalyst with a small particle size and high dispersion, and a process for the preparing a precious metal-containing supported catalyst with a high crystallinity or well-developed alloy structure.

CONSTITUTION: The precious metal-containing supported catalyst comprises one or more precious metals selected from Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os and alloys thereof deposited in the form of precious metal particles on a powdered support material, wherein the precious metal particles have a relative degree of crystallinity of greater than 2 as determined by X-ray diffraction and an average particle size of between about 2 and about 10 nm. The catalyst is prepared by the steps of (i) providing a support material coated with a precursor of the precious metals using pore volume impregnation; (ii) drying the support material; and (iii) thermally treating the dried support material at a temperature between 1000 and 1800 deg.C for a period of less than one minute wherein crystallinity and, if applicable, the alloy are developed.

© KIPO 2003

Legal Status

Final disposal of an application (application)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
B01J 23/46
B01J 23/56
B01J 37/08
B01J 37/02

(11) 공개번호 특2002-0084825
(43) 공개일자 2002년11월11일

(21) 출원번호	10-2002-0024310
(22) 출원일자	2002년05월03일
(30) 우선권주장	01110891.7 2001년05월05일 EP(EP)
(71) 출원인	오엠지 아게 운트 코 카게
(72) 발명자	독일 데-63457 하나우 로덴바허 샤우페 4 루스,카르스텐 독일,알체나우데-63755,슈트로이베그3 비버바흐,페터 독일,로덴바흐데-63517,인덴슈타인웨케른9 슈타르츠,칼안톤 독일,로덴바흐데-63517,아돌프-라이호바인-슈트라쎄12
(74) 대리인	강영구

심사청구 : 없음

(54) 귀금속 함유 촉매와 그 제조방법

요약

본 발명은 담체 물질 분말 상에 침착된 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os 및 이들의 합금에서 선택된 귀금속을 함유한 촉매를 제공한다. 담체 물질 상에 침착된 입자는 X-선 회절로 측정할 경우에 20이상의 결정도와 2-10nm의 평균입자크기를 가진다. 귀금속 입자의 고 결정도와 작은 입자크기는 촉매에 높은 활성을 제공한다. 특히 본 촉매는 내연기관으로부터 나오는 배기가스처리와 연료 전지에 사용하기 적합하다.

도표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 촉매를 제조하기 위해서 촉매 선구물질을 열처리하는 장치를 보여준다.

부호설명

- 1...출발물질 2...가스 분산기
- 3...불활성 분산 가스 4...반응 튜브
- 5...가열장치 6...캐리어 가스
- 7...가열장치 8...급냉장치
- 9...질소 10...필터장치
- 11...생성물

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os에서 선택된 귀금속을 함유한 촉매와 그 제조방법에 관계한다. 귀금속 함유 촉매는 화합물 합성, 내연기관의 배기가스에 있는 유해물질의 전환 및 연료전지용 전기화학

적 촉매와 같은 산업분야에서 사용된다.

귀금속이 최고의 촉매 활성을 갖기 위해서 입자 크기가 1-15nm인 담체 표면에 적용되어야 한다. 작은 입자 크기 자체는 고 활성도를 보장하지 않는다. 따라서 백금입자에서 불탈 전개된 결정 구조는 촉매 활성을 감소시킨다.

유사한 사항이 합금촉매의 합금 형성 품질에도 적용된다. 질서 정연한 결정구조를 갖는 연료 전지용 3원 합금 촉매는 비-합금 백금 촉매보다 2배 이상 큰 산소의 전기화학적 환원에 대한 촉매 활성을 갖는다. 이 촉매는 담체 상에 합금성분을 합침에 의해서 침착시켜 제조된다. 합금은 질소 대기 하에서 1시간 동안 900°C에서 열처리하여 형성된다.

촉매용 담체 물질은 다양하다. 일반적으로 적용분야에 따라서 담체 물질은 모두 높은 비표면적, $10^2/g$ 이 상의 BET표면적(DIN66132에 따라 질소흡착으로 측정된)을 갖는다. 연료전지의 경우에 전기 전도성 탄소재료가 촉매 활성성분의 담체로 사용된다. 그러나 차량 배기가스 촉매의 경우에 활성 알루미늄 산화물(예, γ -알루미늄 산화물), 구산알루미늄, 제올라이트, 산화티타늄, 산화지르코늄, 희토류 산화물 또는 혼성 산화물과 같은 산화물 담체 물질이 사용된다.

촉매 활성성분의 선구 화합물이 담체물질의 표면에 침착되고 후속 열처리에 의해서 최종 촉매 활성 형태로 전환된다. 최종 촉매에서 촉매 활성 입자 분산의 미세함과 촉매공정에 이용 가능한 촉매 금속 표면적은 두 공정(침착 및 열처리)에 사용된 방법의 형태에 의존한다.

분말화된 담체 물질 상에 촉매 활성성분의 침착을 위한 다양한 공정이 발표된다. 과잉 합침 용액에서 합침이 일어난다. 이 경우에 촉매 활성 성분의 수용액이 담체 물질 분말에 첨가되며, 이때 용액의 부피가 담체 물질의 질량 용량보다 훨씬 더 클 수 있다. 따라서 걸쭉한 페이스트 점도를 가진 재료가 생성되고 80-150°C의 오븐에서 탈수된다. 재료의 탈수 동안에 크로마토그래피 효과가 일어나 담체 물질 상에 촉매 활성 성분의 불균일 분포를 가져올 수 있다.

기공 합침을 위해서 용매에 대한 담체 물질의 흡수용량의 70-110%에 해당하는 양의 용매가 촉매 활성 성분을 용해시키는데 사용된다. 용액은 탱크에서 구르는 담체 물질 위로 분무하여 가능한 균일하게 분산된다. 전체 용액이 담체 물질 위로 분산된 이후에 물 합침에도 불구하고 여전히 자유-유동한다. 기공 합침을 사용하여 크로마토그래피 효과가 방지될 수 있다. 이 방법은 과잉 용매를 사용한 합침 공정에 비해서 양호한 결과를 가져온다.

용액으로부터 균질 침착공정의 경우에 담체 물질이 먼저 물에 현탁된다. 이후에 일정한 교반을 하면서 모세관 주입을 사용하여 촉매 활성 성분 선구 화합물 수용액이 첨가된다. 모세관 주입은 모세관을 사용하여 담체 물질 현탁액 표면 아래로 용액을 느리게 첨가하는 것이다. 현탁액 전체 부피에 선구 화합물을 가능한 빨리 균일하게 분산시키는 것은 격렬한 교반과 느린 첨가에 의해 보장된다. 여기서 선구 화합물의 흡착과 이로 인한 결정화 시드의 형성이 담체 물질 표면에서 일어난다. 흡착 정도는 담체 물질과 선구 화합물의 조합에 달려있다. 재료 조합이 담체 물질 상에 선구 화합물의 적절한 흡착을 보장하지 않는 경우나 담체 물질에 촉매 활성 성분의 화학적 고정 필요할 경우에 담체 물질 현탁액에 염기를 모세관 주입하여 선구 화합물이 담체 물질 상에 침전될 수 있다.

촉매물질 제조를 완료하기 위해서 촉매 활성 성분으로 코팅된 담체 물질이 열처리되어 촉매 활성 성분 선구 물질이 촉매 활성 형태로 전환되고 합금 형성을 가져온다. 이를 위해서 300-1000°C의 온도와 0.5-3시간의 처리시간이 필요하다. 이를 위해서 배치 공정이 사용되며, 촉매 물질이 용집되고 귀금속 입자가 긴 처리시간과 소결효과로 인하여 더욱 조잡하게 된다. 50nm이상의 귀금속 입자가 이 방식으로 생성될 수 있다. 합금을 형성하기 위해서 900°C 이상의 온도와 0.5시간 이상의 처리시간이 필요하며, 소결로 인하여 과도한 입자 성장 위험이 있다.

그러나 높은 촉매 활성을 위해서 촉매가 담체 상에 가능한 높은 표면적(고 분산성)을 갖는 것이 중요하다. 20nm이상의 평균입자크기를 갖는 귀금속 촉매는 그다지 활성이 없다.

공지 처리공정을 사용하여 촉매로 코팅된 담체 물질은 잘 전개된 결정성이나 합금구조와 귀금속 입자의 작은 평균입자크기에 대한 조건을 동시에 충족시킬 수 없다.

열원으로서 난류 또는 흐름 버너가 사용될 수 있다. 따라서 산화대기에서 공정이 수행되므로 연료전지에 사용되는 탄소재(흑연, 카본블랙) 담체 물질 상에서 촉매를 제조하기에 부적합하다. 카본블랙 담체는 산화되며 일부는 연소될 것이다.

본 발명이 이루고자하는 기술적 과제

이에 비추어서 고 결정성이나 잘 전개된 합금구조를 갖는 귀금속 함유 담지된 촉매 제조방법이 당해 분야에서 필요하다. 또한 작은 입자크기와 고 분산성을 갖는 귀금속 함유 촉매가 필요하다.

본 발명의 구성 및 작용

본 발명은 분말화된 담체 물질 상에 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os 또는 이의 합금에서 선택된 귀금속을 함유한 촉매를 제공한다. 이 촉매는 X선 회절로 측정시 20이상, 특히 50이상의 결정도 C와 2-10nm의 평균입자크기를 갖는 담체 물질 상에 침착된 귀금속 입자를 함유한다.

본 발명에 따른 촉매는 열처리 때문에 매우 높은 결정도를 갖는다. 방사선 측정으로 결정될 수 있는 상대적 결정도 C는 결정도 정량을 위해서 본 발명자들이 도입하였다. 상대적 결정도는 수학식1로 정의된다:

$$C = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl} + I_{amorphous}}$$

상대적 결정도는 분말 샘플 상에서 방사선 측정(Stoe Co.의 분말 회절계, 구리 K α 선)에 의해 결정된다. 수학적 1에서 1.는 흑매 샘플에서 나온 회절반사의 세기(카운트로 측정된)이다. 백금의 경우에 산소의 환원에 대한 높은 전기화학적 활성의 정도로 간주되는 (hkl 111)반사가 측정된다. 1.는 흑매 샘플과 동일한 조성을 가진 X-선 비정질 표준에서 나온 X-선 회절의 세기이며, 샘플에서 나온 X-선 회절반사의 세기가 동일한 각도에서 측정된다. 탄소 담체 백금 샘플의 경우에 비정질 표준은 더 이상 X-선 회절반사를 보이지 않는 2nm 미만의 백금 입자크기를 갖는 물질이다.

흑매 적용분야에 따라서 다양한 담체 물질이 사용될 수 있다. 연료전지에서 양극이나 음극으로 사용하기 위해서 카본블랙, 흑연, 활성 탄소 및 섬유, 흑연 나노튜브에서 선택된 탄소에 기초한 전기 전도성 담체 물질이 보통 사용된다. 차량 배기가스 흑매의 경우에 활성 산화알루미늄, 규산알루미늄, 제올라이트, 산화티타늄, 산화지르코늄, 히드록시 산화물이나 혼성 산화물에서 선택된 산화물이 사용된다. 게다가 흑매의 귀금속이 Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn에서 선택된 적어도 하나의 금속과 합금될 수 있다. 이들 금속은 촉진제로 작용하여 귀금속의 흑매 효과를 변형시킨다.

본 발명에 따른 흑매는 연료전지에서 양극이나 음극흑매로 사용하기 적합하다. 음극 흑매로서 담체 물질과 백금 총중량에 대해서 5-80중량%의 농도로 카본블랙 상에 백금이 침착된다. 반면에 담체 물질과 합금 총중량에 대해서 5-80중량%의 농도로 카본블랙 상에 CO-내성이 있는 Pt/Ru합금이 사용되며 Pt:Ru의 원자비는 5:1-1:50이다. 이 경우 담체 물질인 카본 블랙은 40m²/g이상의 표면적을 가진다.

본 발명에 따른 흑매의 특징은 결정도 및 입자 크기에 대한 조건이 동시에 충족된다는 것이다. 본 흑매는 연료전지와 내연기관의 배기가스처리에서 흑매로 사용될때 탁월한 성질을 보인다.

이러한 조건은 제조동안에 다음 단계가 취해질 경우에 만족될 수 있다. 첫째 형성된 귀금속 입자가 10nm 미만이 되도록 담체 물질 상에 귀금속의 침착이 수행되어야 한다. 이것은 용액으로부터 균질 침착이나 기공 부피 함침을 사용하여 달성될 수 있다. 용액으로부터 균질 침착의 경우에 코팅된 담체 물질이 용액으로부터 분리되고 건조 및 온화한 소결을 받으며, 이것은 귀금속 입자의 크기가 크게 증가하지 않도록 수행된다. 결정도를 증가시키고 합금을 형성하기 위해서 추가 열처리를 받아야 하는 흑매 선구물질이 이 방식으로 수득된다. 기공 부피 함침의 경우에 함침된 물질은 추가 건조 및 소결 없이 추가 열처리를 위한 선구물질로 직접 사용될 수 있다.

흑매 선구물질의 후속 열처리는 결정도 및 평균 입자 크기에 대한 조건이 동시에 충족되도록 해야 한다. 이것은 1분미만 동안에 1000-1800°C에서 흑매 선구물질이 열처리를 받을 경우 가능함이 발견되었다.

열처리에 필요한 열에너지는 복사에 의해 담체 물질에 전달된다. 이 절차는 담체 물질에서 입자의 신속한 가열을 가능케 한다. 카본블랙이나 활성탄과 같은 탄소담체 담체 물질의 경우에 복사가열이 특히 선호된다. 이 물질은 1q사된 열에너지를 거의 완전히 흡수하여 신속히 가열한다.

담체 물질의 열처리를 수행하기 위해서 300-500°C온도로 가열된 불활성 캐리어 가스에 담체 물질이 분산된다. 캐리어 가스의 예열은 귀금속의 입자크기 증가를 일으키지 않는 온도로 제한되어야 한다. 이후 가스 흐름이 반응튜브를 통과한다. 외부 가열시스템에 의해서 튜브벽의 온도는 1000-1800°C의 필요한 처리온도에 유지된다. 반응튜브를 통과하는 기간이 소초내지 1분이 되도록 캐리어 가스의 흐름이 조절된다. 복사열 전달에 의해서 담체 물질이 실제로 가열되고 캐리어 가스를 경유하여 튜브벽으로부터 열전도에 의해서는 미소한 정도로 가열되도록 체류시간이 짧게 유지된다. 체류시간은 1분미만, 특히 0.1-20초, 더욱 0.5-10초이다.

복사열 공급에 의한 담체 물질 입자의 가열은 캐리어 가스를 통한 열 전달에 의한 가열보다 매우 빠르게 이루어진다. 반응튜브를 떠난 이후에 과도한 결정 성장을 막기 위해서 500°C미만의 담체 물질 및 캐리어 가스가 급냉된다. 이 방식으로 제조된 흑매가 캐리어 가스 흐름으로부터 분리되고 후속 사용을 위해 취해진다.

선구물질 처리온도까지 간작스런 가열과 단시간 처리후 냉각으로 인하여 귀금속 입자 내에서 양호한 결정도나 합금구조가 전개될 수 있지만 담체 물질 표면상에서 확산으로 인한 과도한 입자성장이 억제된다. 짧은 처리시간은 종래의 소결에 사용되는 온도 보다 높은 처리온도가 가능함을 의미한다. 높은 처리온도는 귀금속 입자의 결정구조가 전개되는 속도에 유리하게 작용한다.

도1은 본 발명에 따라 흑매를 제조하기 위해서 흑매 선구물질을 열처리하는 장치를 보여준다. 흑매 선구물질은 출발물질(1)이고 가스 분산기(2)에 연속으로 공급된다. 분말화된 출발물질을 분산시키기 위해서 분산기에 불활성 분산가스(3), 일반적으로 질소가 공급된다. 분산기를 떠난 이후에 출발물질이 적재된 분산가스가 소위 캐리어 가스(6)와 혼합되며, 혼합후 고체/가스 분산물 온도가 350-500°C에 있도록 캐리어 가스는 혼합 이전에 가열장치(7)에서 가열된다. 이 온도에서 고체/가스 분산물은 가열장치(5)에 의해서 1000-1800°C로 외부 가열된 반응 튜브(4)에 도입된다. 반응튜브의 크기를 감안하여 반응튜브 내에서 출발물질에 대하여 필요한 처리시간이 수득되도록 첨가된 캐리어 가스가 흐른다. 반응튜브를 떠난 이후에 질소(9)를 송풍하여 처리된 출발물질이 500°C미만의 온도로 급냉되는 급냉장치(8)에 캐리어가스 흐름과 출발물질이 도입된다. 마지막으로 필터 장치에서 최종 흑매 물질이 캐리어가스로부터 분리되고 생성물(11)로서 방출된다.

반응튜브에서 출발물질의 체류시간으로 인하여 가스상을 경유한 열전도에 의한 열전달은 적다. 오히려 반응튜브의 벽으로부터 복사된 열에 의해서 출발물질이 빠르게 가열되고 빠르게 냉각된다. 공기 도입을 방지하기 위해서 전체 장치 내부에서 약간 과압이 유지된다.

단시간 처리의 결과로서 귀금속의 입자 크기는 단지 약간 확대된다. 전통적인 회전로나 배치방식 챔버에서 열처리로는 이러한 짧은 처리 시간이 실현될 수 없다. 추가로 처리될 물질이 전사와 같은 용기에 도입되는 전통적인 열처리에 비해서 흑매물질의 응집 현상이 덜하다. 이것은 흑매를 연속 캐리어 가스 흐름

에 분산시킴으로써 이루어진다.

본 발명에 따른 촉매는 특수 열처리 공정으로 인하여 15nm 미만, 특히 10nm 미만의 작은 평균입자 크기를 갖는다. 금속의 표면적은 20-200m²/g이다. 동시에 이들은 높은 결정도를 갖는다. 위에서 정의된 상대적 결정도 C_{rel}을 측정할 결과 결정도는 전통적인 촉매의 상대적 결정도보다 2배, 심지어 5배 크다.

본 발명에 따른 촉매의 용도는 연료전지에서 양극이나 음극 촉매이다. PEM연료전지(폴리머 전해질막 연료전지)에서 전도성 담체 물질(카본블랙이나 흑연) 상의 백금 및 백금 합금이 양극이나 음극 촉매로 사용된다. 귀금속 농도는 촉매 총 중량의 10-80중량%이다.

PEM연료전지의 양극의 경우에 카본블랙 담체 백금/루테늄 촉매가 일반적으로 사용된다. 백금/루테늄 비율은 5:1-1:5(원자비)이고 루테늄은 물과 전기화학적 산화환원 반응(Spill over effect)에서 백금 촉매의 CO-독 현상을 감소시킨다. CO 함유 수소화합물이 석유-작동 연료전지의 경우에 사용된다.

PtRu 촉매는 당해 분야에서 오랫동안 공지되어 왔다. PtRu 촉매용 재료를 조절하기 위해서 값비싼 배치 공정이 사용되는데 촉매입자의 크기가 증가된다.

PEM연료전지의 음극의 경우에 20-80중량%Pt 적재량으로 순수한 Pt촉매가 사용된다. 그러나 크롬, 텅스텐, 니켈, 구리나 코발트와 같은 베이스 금속(BM)과 백금의 합금이 또한 사용된다. Pt/BM의 원자비는 5:1-1:5이다.

PtRu/C에 기초한 양극촉매를 사용하면 고 결정도는 결정표면에서 일산화탄소 흡착을 감소시켜 촉매독 현상이 감소된다. 따라서 촉매는 일산화탄소에 대해 더 높은 내성을 보인다.

순수한 백금이 사용되는 연료전지 음극에서 산소 환원반응(ORR)에 대한 촉매 활성도가 백금 결정에서 결정 평면의 개수로 결정된다. Pt 촉매의 활성을 증가시키기 위해서 Pt 표면적을 최대화 하는 것으로는 부족하다. 오히려 총 백금원자의 개수에 비례하여 (100), (110), (111)백금표면원자의 비율을 최대화하기 위해서 큰 Pt 표면적과 고 결정도를 달성할 필요가 있다. 이러한 조건은 본 발명에 따른 촉매에 의해서 이 상적인 방식으로 달성된다. 그러므로 저온 연료전지(PEMFC, DMFC, PAFC)에서 사용하기에 특히 적합하다.

실시에

실시예1:PEM연료전지용 양극 촉매

2kg의 카본블랙 담체를 사용한 전기화학적 촉매(미국특허6,007,934에 따라서 제조된, 귀금속 적재율: Vulcan XC 72상에서 26.4중량%Pt, 13.6중량%Ru, 원자비 Pt:Ru=1:1)가 저융을 사용 가스 분산기에 도입되고 분산가스로서 질소를 써서 미세하게 분산된다. 이후에 350℃까지 예열된 질소흐름속에서 촉매가 반응 튜브에 운송된다.

공정변수:

캐리어 가스: 질소

캐리어 가스의 양: 8m³/시(질소)

온도(캐리어가스):350℃

처리온도:1300℃

처리시간:3초(약)

도입된 양:1100g/시

처리된 촉매는 금방장치에서 질소로 냉각되고 필터에서 수집된다. 변수를 제어하고 모니터 하기 위해서 공정제어시스템이 사용된다.

이 방식으로 처리된 촉매는 다음 성질을 갖는다:

방사선 측정(반사 hkl111, 2 Theta ca.40°):

입자크기(XRD): 6.3nm

격자상수:0.3852nm

세기(1.,XRD):2800카운트

세기(1.,XRD):400카운트

결정도 C_{rel}: 6

비교용으로 처리 안된 출발물질은 다음 데이터를 갖는다:

입자크기(XRD): 2.6nm

격자상수:0.3919nm

세기(1.,XRD):600카운트

세기(1.,XRD):400카운트

결정도 C_{rel}: 1

높은 결정도와 동시에 작은 입자 크기 때문에 처리된 전기화학 촉매는 PEM연료전지에서 수소/공기 하에서 양극촉매 및 석유/공기 공정에서 매우 양호한 전기적 성질을 보인다.

실시예1의 비교:전통적인 열처리를 한 PtRu/C

100g의 카본블랙 담체를 사용한 전기화학적 촉매(귀금속 적재율: Vulcan XC 72상에서 26.4중량%Pt, 13.6중량%Ru, 원자비 Pt:Ru=1:1)가 전통적인 배치 공정에서 질소 하에서 60분간 850°C에서 처리된다. 로에서 처리한 이후에 물질을 보호가스 하에서 냉각한다.

성질:

입자크기(XRD): 13.6nm

격자상수:0.3844nm

세기(I.,XRD):1300카운트

세기(I.,XRD):400카운트

결정도 C.: 2.25

실시예1에 비해서 촉매는 13.6nm의 큰 입자 크기 때문에 PEM연료전지에서 성능이 나쁘다.

실시예2:PEM연료전지용 Pt/C 촉매

1kg의 카본블랙 담체를 사용한 전기화학적 촉매(Vulcan XC 72상에서 40중량%Pt적재)가 저울을 사용 가스 분산기에 도입되고 분산가스로서 질소를 써서 미세하게 분산된다. 이후에 350°C 까지 예열된 질소흐름속에서 촉매가 반응튜브에 운송된다.

공정변수:

캐리어 가스: 질소

캐리어 가스의 양: 8m³/시(질소)

온도(캐리어가스):350°C

처리온도:1200°C

처리시간:3초(약)

도입된 양:1000g/시

처리된 촉매는 급냉장치에서 질소로 냉각되고 필터에서 수집된다. 변수를 제어하고 모니터 하기 위해서 공정제어시스템이 사용된다.

이 방식으로 처리된 촉매는 다음 성질을 갖는다:

방사선 측정(반사 hkl111, 2 Theta ca.40°):

입자크기(XRD): 6.5nm

격자상수:0.3931nm

세기(I.,XRD):3000카운트

세기(I.,XRD):400카운트

결정도 C.: 6.5

비교용으로 처리 안된 출발물질은 다음 데이터를 갖는다:

입자크기(XRD): 3.9nm

격자상수:0.3937nm

세기(I.,XRD):1600카운트

세기(I.,XRD):400카운트

결정도 C.: 3

높은 결정도와 동시에 작은 입자 크기 때문에 처리된 전기화학 촉매는 PEM연료전지에서 수소/공기 하에서 음극촉매로서 매우 양호한 전기적 성질을 보인다.

실시예3:PEM연료전지용 PtCr/C합금 촉매

1kg의 카본블랙 담체를 사용한 전기화학적 촉매(Vulcan XC 72상에서 40중량%Pt합량, Pt:Cr 원자비≈3:1)가 저울을 사용 가스 분산기에 도입되고 분산가스로서 질소를 써서 미세하게 분산된다. 이후에 350°C 까지 예열된 질소흐름속에서 촉매가 반응튜브에 운송된다.

공정변수:

캐리어 가스: 질소

캐리어 가스의 양: $8\text{m}^3/\text{시}$ (질소)

온도(캐리어가스): 350°C

처리온도: 1400°C

처리시간: 3초 (약)

도입된 양: $1000\text{g}/\text{시}$

처리된 촉매는 급냉장치에서 질소로 냉각되고 필터에서 수집된다. 변수를 제어하고 모니터 하기 위해서 공정제어시스템이 사용된다.

이 방식으로 처리된 촉매는 다음 성질을 갖는다:

방사선 측정(반사 Hkll111 , 2θ ca. 40°):

입자크기(XRD): 7.5nm

격자상수: 0.385nm

세기(l , XRD): 3200카운트

세기(l , XRD): 400카운트

결정도 C.: 6.5

비교용으로 처리 안된 촉발물질은 다음 데이터를 갖는다:

입자크기(XRD): 3.9nm

격자상수: 0.3937nm

세기(l , XRD): 1600카운트

세기(l , XRD): 400카운트

결정도 C.: 7

높은 결정도와 동시에 작은 입자 크기 때문에 처리된 전기화학 촉매는 PEM연료전지에서 수소/공기 하에서 음극촉매로서 매우 양호한 전기적 성질을 보인다.

실시예 2의 비교: 전통적인 열처리를 한 PtCr/C

100g의 카본블랙 담체를 사용한 전기화학적 촉매(Vulcan XC 72상에서 40중량%Pt함량, 원자비 Pt:Cr=1:1)가 전통적인 배치 공정에서 질소 하에서 60분간 900°C 에서 처리된다. 로에서 처리한 이후에 물질을 보호 가스 하에서 냉각한다.

성질:

입자크기(XRD): 16nm

격자상수: 0.386nm

세기(l , XRD): 2000카운트

세기(l , XRD): 400카운트

결정도 C.: 4

실시예 4에 비해서 촉매는 16nm 의 큰 입자 크기 때문에 PEM연료전지에서 성능이 나쁘다.

실시예 4: 가스상 촉매작용을 위한 Pt/산화알루미늄 촉매

담체를 다음으로 구성된 귀금속 용액으로 기공 부피 함침시켜 제조된 약 2kg의 촉촉한 분말이 저울을 사용하여 가스 분산기에 도입되고 분산가스로서 질소를 써서 미세하게 분산되고 반응튜브에 운송된다:

78중량% 산화알루미늄 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, BET표면적 $140\text{m}^2/\text{g}$)

20중량% 물

2중량% 질산백금

공정변수:

캐리어 가스: 질소

캐리어 가스의 양: $8\text{m}^3/\text{시}$ (질소)

온도(캐리어가스): 350°C

처리온도: 1100°C

처리시간: 3초(약)

도입된 양: 1000g/시

처리된 촉매는 급냉장치에서 질소로 냉각되고 필터에서 수집된다. 변수를 제어하고 모니터 하기 위해서 공정제어시스템이 사용된다.

이 방식으로 처리된 촉매는 다음 성질을 갖는다:

조성: 산화알루미늄 상의 2.5중량%Pt

입자크기(XRD): 5nm

세기(I, XRD): 3400카운트

세기(I, XRD): 400카운트

결정도 C.: 7.5

전통적인 공정(900°C, 체류시간 60분, 질소)으로 제조된 촉매는 12nm의 입자크기와 4의 결정도 C.를 갖는다.

실시에 4의 촉매가 내연기관의 배기가스 처리용 촉매나 연료전지 시스템에서 수소의 정제를 위해 PROX반응기에서 CO를 선택적으로 산화하는 촉매로 사용된다.

발명의 효과

작은 크기와 동시에 높은 결정도 때문에 촉매 작동수명/내구성에서 매우 양호한 결과가 수득된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 담체 물질 분말 상에 침착된 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os 및 이의 합금에서 선택된 귀금속을 함유한 촉매에 있어서,

귀금속입자가 X-선 회절로 측정할 경우에 20이상의 결정도와 2-10nm의 평균입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매

청구항 2. 제 1항에 있어서, X-선 회절로 측정할 경우에 결정도가 50이상의 것을 특징으로 하는 촉매

청구항 3. 제 1항에 있어서, 담체 물질이 카본블랙, 흑연, 활성 탄소 및 섬유, 흑연 나노튜브에서 선택된 것을 특징으로 하는 촉매

청구항 4. 제 1항에 있어서, 담체 물질이 활성 산화알루미늄, 규산알루미늄, 제올라이트, 산화티타늄, 산화지르코늄, 희토류 산화물이나 혼성 산화물에서 선택된 산화물인 것을 특징으로 하는 촉매

청구항 5. 제 3항에 있어서, 귀금속이 Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn에서 선택된 적어도 하나의 베이스 금속과 합금됨을 특징으로 하는 촉매

청구항 6. 제 3항에 있어서, 담체 물질과 백금 총중량에 대해 5-80중량%의 농도로 40m²/g이상의 표면적을 갖는 카본블랙 상에 백금을 함유함을 특징으로 하는 촉매

청구항 7. 제 3항에 있어서, 담체 물질과 합금 총중량에 대해 5-80중량%의 농도로 40m²/g이상의 표면적을 갖는 카본블랙 상에 Pt/Ru 합금을 함유하고 Pt: Ru 원자비=5:1-1:5임을 특징으로 하는 촉매

청구항 8. 저온 연료전지의 양극이나 음극으로서 사용되는 제 1항에 따른 촉매

청구항 9. 내연기관의 배기가스처리에서 촉매로 사용되는 제 1항에 따른 촉매

청구항 10. 기공 부피 함침을 사용하여 귀금속 선구물질로 코팅된 담체 물질을 제공하고; 담체 물질을 건조하고; 1분미만 동안에 1000-1800°C에서 건조된 담체 물질을 열처리를 하여 결정도와 합금이 전개되는 단계를 포함하는 제 1항의 촉매 제조방법

청구항 11. 용액으로부터 균질 침착을 사용하여 귀금속 선구물질로 코팅된 담체 물질을 제공하고; 담체 물질을 건조하고; 1분미만 동안에 1000-1800°C에서 건조된 담체 물질을 열처리를 하여 결정도와 합금이 전개되는 단계를 포함하는 제 1항의 촉매 제조방법

청구항 12. 제 11항에 있어서, 열처리에 필요한 열에너지가 복사에 의해 담체 물질에 전달됨을 특징으로 하는 제조방법

청구항 13. 제 11항에 있어서, 귀금속으로 코팅된 담체 물질이 300-500°C 온도에서 불활성 캐리어 가스에 연속으로 분산되고 가열된 반응기를 통과하고 반응기를 떠난 이후에 급속 냉각되고 이후에 캐리어 가스 흐름에서 분리됨을 특징으로 하는 제조방법

청구항 14. 제 13항에 있어서, 불활성이고 냉각된 가스를 캐리어 가스흐름과 혼합하여 불활성 가스 흐름과 담체 물질이 500°C 미만의 온도로 냉각됨을 특징으로 하는 제조방법

청구항 15. 담체 물질 표면상에서 1-10nm 평균입자크기를 갖는 촉매 활성 귀금속을 갖는 촉매 선구물질을 제공하고 1분미만 동안에 1000-1800°C에서 선구물질을 열처리하는 단계를 포함하는 제 1항의 촉매 제조방법

도면

도면1

